

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-042752

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

(21)Application number : 09-218214

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1997

(72)Inventor : OKUDAIRA TADASHI
YOSHIDA SHIGETO
YAMADA YOZO
ISHIHARA HIDEAKI

(54) BIODEGRADABLE LAMINATED FILM HAVING GOOD GAS BARRIER PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable sheet which is excellent in transparency and gas barrier properties effective as a general packaging material.

SOLUTION: A biodegradable laminated film has a vapor deposition layer of an oxide laminated at least on one side of a resin layer containing an aliphatic polyester having a main repeating unit of the general formula-O-CHR-CO- (wherein R represents H and 1-3C alkyl radicals), satisfying the conditions of (1) a haze value of at most 5 %, (2) a water-vapor permeability of at most 20 g/m².24 hr (40° C/90% RH), and (3) an oxygen permeability of at most 100 cc/m².24 hr.atm (25° C/50% RH).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-42752

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.⁵

B 3 2 B 27/36

識別記号

Z A B

F I

B 3 2 B 27/36

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-218214
(22) 出願日 平成9年(1997) 7月28日

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(72) 発明者 奥平 正
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 吉田 成人
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 山田 陽三
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(74) 代理人 弁理士 森 治 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 一般包装用資材として有効な透明性とガス遮断性に優れた生分解性フィルムを提供すること。

【解決手段】 主たる繰り返し単位が一般式 $-O-CH_2-CH_2-O-$ (RはH又は炭素数1～3のアルキル基を示す。) である脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の少なくとも一方の面に酸化物の蒸着層が積層されており、以下の(1)～(3)の条件を満たすことを特徴とする。

(1) ヘーズ値 $\leq 5\%$

(2) 透湿度 $\leq 20 g/m^2 \cdot 24 hr$ (40℃/90%RH)

(3) 酸素透過度 $\leq 100 cc/m^2 \cdot 24 hr \cdot atm$ (25℃/50%RH)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主たる繰返し単位が一般式 $-O-CH_2-R-CO-$ (R は H 又は炭素数 1~3 のアルキル基を示す。) である脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の少なくとも一方の面に酸化物の蒸着層が積層されており、以下の (1)~(3) の条件を満たすことを特徴とするガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム。

(1) ヘーズ値 $\leq 5\%$

(2) 透湿度 $\leq 20 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ ($40^\circ\text{C}/90\% \text{RH}$)

(3) 酸素透過度 $\leq 100 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ ($25^\circ\text{C}/50\% \text{RH}$)

【請求項 2】 脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の厚さが $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、酸化物の蒸着層の厚さが $10 \sim 5000 \text{ \AA}$ であることを特徴とする請求項 1 記載のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム。

【請求項 4】 酸化物が、酸化ケイ素及び／又は酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガス遮断性に優れた生分解性積層フィルム、特に、生鮮食品、加工食品、医薬品、医療機器、電子部品等の包装用フィルムにおいて重要な要求特性である透明性とガス遮断性に優れた生分解性積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品をはじめ各種商品を包装するフィルムには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートナイロン 6 等に代表されるポリオレフィン、芳香族ポリエステル、ポリアミド等の各種プラスチックが使用されている。これらの包装材用フィルムは、使用後回収し、焼却廃棄されるか或いは土中に埋めるかのいずれかの手段により処理されることになっている。しかし、その回収には多大の労力を要する故に、現実には回収しきれずに放置され、環境公害等の様々な問題を引き起こしていることは周知の通りである。また、焼却する場合には、火力が強すぎて炉の損傷が激しいうえに大量の燃料を必要としコスト高となる。一方、土中に埋める場合は、廃棄物が生分解性を有しておらず、土中に半永久的に残存してしまうという問題点があった。このような状況から、良好な生分解性を有する各種包装用フィルムを求める動きが高まっている。

【0003】 そこで、上記のポリエチレン等に生分解性を付与すべく、例えば澱粉等の生分解性を有する成分をブレンドすることが種々検討されている。更には、光分解性を付与する方法、或いは、光分解性を付与したポリ

エチレンと澱粉の生分解性を有する成分をブレンドする方法等が検討され、上述の問題の解決策として注目されている。然しながらこれらの方法では、澱粉成分は生分解性を有するので土中で微生物によって分解されるが、澱粉以外のポリマー部分は分解されず、結局は上記問題の根本的解決策とはならない。

【0004】 これらのことから、近年の環境保護に関する社会的な認識の高まりと共に、プラスチック加工品全般に対し、自然環境のなかに廃棄されたとき、経時的に分解・消失し自然環境に悪影響を及ぼさないプラスチック製品が求められていた。

【0005】 上記問題の解決策として、ポリマー自身が生分解性を有する各種生分解性高分子素材が検討されている。中でもポリ乳酸は従来より、加水分解性ポリマーとして広く知られており、医薬用の成型品として(特公昭 41-2734 号公報、特公昭 63-68155 号公報等)、また、医薬用途以外の使い捨て用途の生分解性汎用材料の基本原料として応用が種々検討されている。

【0006】 なかでもポリ乳酸系ポリマーを用いた二軸延伸フィルムは、汎用フィルムと同等の優れた機械的性質を有することから、一般包装材をはじめ幅広い用途に応用が期待されている。しかしながら、食品包装材料として用いる場合、このフィルムの重大な欠点は、比較的高いガス透過性を有し、このような材料で包装した食品の貯蔵寿命を短くする事である。そこで、特表平 8-505825 号公報には、その解決策としてアルミニウム等の金属をその表面に蒸着膜として積層する事が開示されているが、この方法で得られたフィルムは食品包装用途で特に必要な特性として求められている透明性の失墜になり適用される用途が制限され、本質的な解に至っていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の生分解性フィルム乃至生分解性積層フィルムの有する問題点を解決し、一般包装用資材として有効な透明性とガス遮断性に優れた生分解性フィルムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルムは、主たる繰返し単位が一般式 $-O-CH_2-R-CO-$ (R は H 又は炭素数 1~3 のアルキル基を示す。) である脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の少なくとも一方の面に酸化物の蒸着層が積層されており、以下の (1)~(3) の条件を満たすことを特徴とする。

(1) ヘーズ値 $\leq 5\%$

(2) 透湿度 $\leq 20 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ ($40^\circ\text{C}/90\% \text{RH}$)

(3) 酸素透過度 $\leq 100 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ ($25^\circ\text{C}/50\% \text{RH}$)

【0009】上記の構成からなる本発明のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルムは、一般包装用資材として有効な程度に優れた透明性とガス遮断性を有すると共に、優れた生分解性を有する。

【0010】本発明の好適な実施態様としては、脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の厚さが10～250μmであり、酸化物の蒸着層の厚さが10～5000Åであることができる。

【0011】また、本発明の好適な実施態様としては、脂肪族ポリエステルが、ポリ乳酸であることができる。

【0012】さらにまた、本発明の好適な実施態様としては、酸化物が酸化ケイ素及び／又は酸化アルミニウムであることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のガス遮断性に優れた生分解性積層フィルムの実施の形態を説明する。

【0014】本発明において用いる、主たる繰返し単位が一般式-O-CHR-CO-（RはH又は炭素数1～3のアルキル基を示す。）である脂肪族ポリエステルは、例えばポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ（2-オキシ酪酸）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これら単独重合体の他、混合物、共重合体を使用することもできる。脂肪族ポリエステルの構成炭素原子中に不斉炭素有する物は、L-体、DL-体、D-体といった光学異性体が存在するが、それらのいずれでも良く、また、それら異性体の混合物でも良い。本発明の生分解性積層フィルムの素材となる上述した脂肪族ポリエステルは、対応するα-オキシ酸の脱水環状エステル化合物の開環重合等公知の方法で製造される。

【0015】上記の生分解性脂肪族ポリエステルの分子量は、粘度平均分子量が通常5000～50万である。粘度平均分子量が5000未満であると、得られた生分解性積層フィルムの物性が劣り、且つ、生分解速度が速すぎる傾向があり本発明の目的を達成するのに好ましくない。また、生分解性積層フィルム製造時の製膜機からの押出性、2軸延伸機での延伸性を十分確保するためには粘度平均分子量は1万以上であることが好ましい。一方、粘度平均分子量が50万を越えた高粘度重合体になると溶融押出しが困難になるという問題がある。これらのことから、特に好ましい粘度平均分子量の範囲は5万～30万である。

【0016】また、上記生分解性脂肪族ポリエステルには、公知の添加剤を必要に応じて含有させることができる。例えば、滑剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐光剤、耐衝撃性改良剤などを含有させてもよい。例えば、必要に応じて帯電防止性等を考慮して、ラウリルホスフェートカリウム塩等のアニオン系界面活性剤、四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、脂肪族高級アルコールや高級脂肪酸のエチ

レンオキサイド付加物等のノニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体等のポリアルキレングリコール類、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル等のシリコンオイル類を一種または二種以上含有させることができる。さらに、本発明において用いる生分解性脂肪族ポリエステルには、ポリアミノ酸等のポリマー、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム等の無機物、澱粉、タンパク質、食品添加物等を一種又は二種以上適宜混合することができ、機械特性、生分解特性等を種々変化させることができる。但し、本発明の生分解性脂肪族ポリエステルフィルムは、酸化物の蒸着層が蒸着された後、透明で内容物が見える必要があるので、蒸着層が蒸着される前においても高い透明性を有するように添加物の種類を考慮する必要がある。

【0017】本発明を構成する脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層である生分解性脂肪族ポリエステルフィルムは公知の方法で製膜、延伸して得ることができ、二軸延伸後に熱固定されたフィルムであることが好ましい。例えば、本発明で用いる生分解性脂肪族ポリエステルフィルムを押出成形法により製造する場合は、公知のT-ダイ法、インフレーション法等が適用でき、これらの方法により未延伸フィルムを得ることができる。押出し温度は、用いる生分解性脂肪族ポリエステルの融解温度（ T_m ）～ $T_m+70^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $T_m+20^{\circ}\text{C}$ ～ $T_m+50^{\circ}\text{C}$ の範囲である。押出し温度が低すぎると押出し安定性が得難く、また、過負荷に陥りやすい。また逆に、高すぎると生分解性脂肪族ポリエステルの分解が激しくなるので好ましくない。本発明を構成する生分解性脂肪族ポリエステルフィルムを製造するのに用いる押出機のダイは、環状又は線状のスリットを有するものを用いることができる。また、ダイの温度は押出温度範囲と同じ程度である。T-ダイで押出す際のドロ-比（Tダイリップ間隔／フィルム厚みの比）は、5～130が好ましい。

【0018】生分解性脂肪族ポリエステルからなる未延伸フィルムの二軸延伸は、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次に行っても、同時に行っても良い。延伸温度は、用いる脂肪族ポリエステルの T_g （ガラス転移点）～ $T_g+50^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。さらに好ましくは $T_g+10^{\circ}\text{C}$ ～ $T_g+40^{\circ}\text{C}$ の範囲である。延伸温度が T_g より低いと延伸が困難であり、 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ を越えると厚み均一性や得られたフィルムの機械的強度が低下し好ましくない。

【0019】縦、横の延伸はそれぞれ1段階でも多段階に分けて行っても良いが、それぞれの延伸方向に最終的には少なくとも3倍以上、更に好ましくは、3.5倍以上、また縦・横面積倍率で9倍以上、更に好ましくは1

2倍以上延伸することが厚みの均一性や機械的性質の点から一般的な条件である。縦、横延伸比がそれぞれ3倍以下、また面積倍率で9倍以下では、厚み均一性の良いフィルムは得るのが困難になり、また、機械的強度等の物性の向上も乏しい。脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂層の厚さは通常10～250 μ m程度であり、好ましくは12～250 μ m程度である。

【0020】本発明を構成する生分解性脂肪族ポリエステルフィルムは、製造工程において他の樹脂との共押出し法やコーティング法によって複層化されてもよい。また、本発明を構成する生分解性脂肪族ポリエステルフィルムは、用途によっては接着性や濡れ性をよくするためにコロナ放電処理、コーティング処理や火炎処理が行われてもよい。特に酸化物の蒸着層を上記フィルムに積層する前には、フィルムと酸化物の蒸着層との接着を高めるために予め上記の処理を行うこともできる。

【0021】本発明を構成する酸化物の蒸着層は、前記(1)～(3)の条件を満たす透明性とガス遮断性を示す酸化物の蒸着層であればよく、金属の氧化物、非金属の氧化物が広く用いられるが、特に酸化珪素及び／又は酸化アルミニウムを主成分とした蒸着層が好適である。これらの酸化物の蒸着層は使用後に廃棄されても有害物質が出ないので好適である。

【0022】酸化物の蒸着層の膜厚は、通常10～5000 \AA 、より好ましくは50～2000 \AA の範囲である。膜厚が10 \AA 未満の場合は十分なガス遮断性が得られ難く、また膜厚を5000 \AA を越えて厚くしてもガス遮断性の向上効果は飽和し、耐屈曲性が悪くなったり製造コストが上がるため、実用的でない。

【0023】上記酸化物の蒸着層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレート法等の物理蒸着法、あるいはCVD等の化学蒸着法等が適宜用いられ、このとき採用される加熱法としては、抵抗加熱、誘導加熱、電子線加熱等が適宜採用できる。反応ガスとして酸素、窒素、水素、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気等を導入したり、オゾン添加、イオンアシスト等の手段を用いる反応性蒸着法を採用してもよく、また、基板にバイアスを印可したり、基板の加熱、冷却等製膜条件の変更も可能である。このような蒸着材料や、反応ガス、基板バイアス、加熱・冷却条件は、スパッタリング法やCVD法を採用する際に於いても同様に変更可能である。酸化物の蒸着前あるいは蒸着中に、被蒸着基材表面に、コロナ放電処理、火炎処理、低温プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、粗面化処理等をほどこして酸化物の密着強度を一層高めることも有効である。

【0024】本発明の、酸化物の蒸着層が積層された生分解性脂肪族ポリエステルのフィルムは、無色透明で、包装した内容物が見える必要があるので、生分解性積層フィルムのヘーズ(曇価)は5%以下であることが必要である。なお、本発明の目的を損なわない範囲で、さら

に他の層を形成することは何ら差し支えないことである。

【0025】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙げて本発明の内容及び効果を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下の通りである。

【0026】(曇価) JIS-K6714に準じ、日本電色(株)製のヘーズメーターを用い曇価を測定した。

【0027】(ガス遮断性) 酸素透過量は、酸素透過度測定装置(「OX-TRAN 10/50A」)Modern Controls社製)により、湿度0%、温度25℃、2日バージで測定した。また、水蒸気透過量は、水蒸気透過度測定装置(「PERMATRAN」Modern Controls社製)により、湿度90%、2日バージで測定した。

【0028】(衝撃強度) フィルムインパクトテスター((株)東洋精機製)を用い、23℃において測定した。

【0029】(老化性) 生分解性の指標の1つとして、採取した土中にフィルムを埋め、十分な湿度下で温度35℃に6ヶ月保った後、フィルムの外観状態の変化を観察した。評価ランクは次の通りである。

○: 著しく変化したことが外観から判る

×: 外観上変化なし

【0030】(実施例1) 粘度平均分子量25万のポリ-L-乳酸を原料とし、口径30mmのTダイ付き押出機を使用して、樹脂温度210℃で熔融押出ししてチルロールで冷却し、厚さ約300 μ mの未延伸フィルムを得た後、直ちにロール式延伸機で縦方向に75℃で3.2倍延伸し、更にテンター式延伸機で横方向に100℃で4倍延伸した。次いで6%緩和させつつ150℃で熱固定した後、コロナ放電処理を行って、厚さ25 μ mの延伸フィルムを得た。得られたコロナ放電処理済みの2軸延伸フィルムに電子ビーム加熱型真空蒸着装置を用いて、二酸化珪素と酸化アルミニウムを蒸着材料として膜厚200 \AA 、酸化アルミニウム含有率40重量%の蒸着層を積層した。表1にその物性を示す。

【0031】(実施例2) 粘度平均分子量35万のポリ-DL-乳酸を原料とすること以外は、上記実施例1と同様にして2軸延伸フィルムそして蒸着層の形成された積層フィルムを作成した。表1にその物性を示す。

【0032】(実施例3) 粘度平均分子量28万のポリグリコール酸を原料とし、270℃で熔融押出しし、縦・横延伸温度をそれぞれ95℃、110℃また熱固定温度を200℃に変更すること以外は実施例1記載の方法で2軸延伸フィルムを得、その後蒸着層の積層されたフィルムを得た。表1に物性を示す。

【0033】(比較例1) 実施例1に記載の原料からな

る2軸延伸フィルムに、アルミニウム100%からなる *【0034】
 金属蒸着層をもつ積層フィルムを得た。その物性を表1 【表1】
 に示した *

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
フィルム曇価 (%)	1.2	1.8	2.6	8.8
透湿度 (g/m ² ・24hr)	5	4	4	5
酸素透過量 (cc/m ² ・24hr・atm)	10	10	8	10
衝撃強度 (kg・cm)	15	13	26	15
老化性	○	○	○	○

【0035】

※がら生分解性に優れており、環境に優しい一般包装用フ
 ィルムとして極めて有用である。

【発明の効果】本発明のガス遮断性に優れた生分解性積
 層フィルムによれば、透明性とガス遮断性を併せ持ちな※

フロントページの続き

(72)発明者 石原 英昭
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社総合研究所内